

Abstract attached

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-67955

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/02			C 0 9 D 11/02	
C 0 9 B 67/20			C 0 9 B 67/20	E K

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-195289  
(62) 分割の表示 特願平5-335088の分割  
(22) 出願日 平成5年(1993)12月28日

(71) 出願人 000222118  
東洋インキ製造株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番13号  
(72) 発明者 巢鴨 等  
東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内  
(72) 発明者 仁科 博喜  
東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内  
(72) 発明者 間 清二  
東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 オフセットインキの製造方法

(57) 【要約】

【課題】少量のロジン処理でも、ビヒクルへの濡れが向上することから、フラッシング時間が短縮され、排水の着色も小さく、流動性、鮮明性、光沢、ブロンズに優れ、且つオフセット印刷適性に優れたオフセットインキを提供する。

【解決手段】スルホン酸基を有する芳香族アミンのジアゾウム塩と、 $\beta$ -オキシナフトエ酸、 $\beta$ -ナフトール、アセトアセトアニライドおよびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも一種のカップラー成分とをカップリングさせたモノアゾ染料のレーキ顔料、該モノアゾ染料に対して3~15重量%のロジン、該モノアゾ染料に対して1~20重量%のオフセットインキ用ビヒクル、および全組成物に対して60~90重量%の水からなる顔料水ペーストをオフセットインキ用ビヒクルでフラッシングするオフセットインキの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルホン酸基を有する芳香族アミンのジアゾウム塩と、 $\beta$ -オキシナフトエ酸、 $\beta$ -ナフトール、アセトアセトアニライドおよびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも一種のカップラー成分とをカップリングさせたモノアゾ染料のレーキ顔料、該モノアゾ染料に対して3～15重量%のロジン、該モノアゾ染料に対して1～20重量%のオフセットインキ用ビヒクル、および全組成物に対して60～90重量%の水からなる顔料水ペーストをオフセットインキ用ビヒクルでフラッシングするオフセットインキの製造方法。

【請求項2】 スルホン酸基を有する芳香族アミンのジアゾウム塩と、 $\beta$ -オキシナフトエ酸、 $\beta$ -ナフトール、アセトアセトアニライドおよびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも一種のカップラー成分とをカップリングさせたモノアゾ染料をロジンの存在下にレーキ化してなるモノアゾレーキ顔料水スラリー中に、オフセットインキ用ビヒクルを添加し、顔料分を濃縮してなる顔料水ペーストをオフセットインキ用ビヒクルでフラッシングするオフセットインキの製造方法。

【請求項3】 オフセットインキ用ビヒクルが、樹脂20～50重量%、植物油0～30重量%、および溶剤10～60重量%からなる請求項1又は2記載のオフセットインキの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、オフセットインキの製造方法に関する。さらに詳しくは、フラッシング適性、流動性、鮮明性、光沢、ブロンズを向上せしめたオフセットインキの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ成分とし、 $\beta$ -オキシナフトエ酸、 $\beta$ -ナフトール等をカップラー成分としてカップリングして得られたモノアゾレーキ顔料は、印刷インキ、塗料、プラスチックの着色等の各種用途に広く使用されている。これらのモノアゾレーキ顔料は、その色調を透明、鮮明にするため、また分散性を向上させるためにロジン処理がなされてきた。このロジン処理は、通常カップラー成分中または染料中にロジンのアルカリ塩溶液（いわゆるロジンソーブ）を添加し、ついで塩化カルシウム等のレーキ用金属塩を添加してロジンを不溶性のロジンレーキ金属塩として顔料の表面に析出させる方法である。

【0003】上記のロジン処理は、顔料の粒子形状を微細に制御し、透明性、鮮明性を向上させるとともに、顔料の被覆物質として凝集を抑え、分散性を向上させるという優れた効果を有する。しかし従来の処理方法では十分にその効果を発揮しているとは言えない。特にオフセットインキ用顔料は分散性を向上させるために顔料に対し、多量のロジンを使用している。しかし、多量にロジ

ンを使用することは、流動性の低下、あるいは耐水性不良に起因する印刷適性の低下等の多くの弊害を伴い、また、ロジンの少量使用は、透明性、鮮明性の低下、ブロンズの増大、フラッシング性の低下等を伴った。そこで、少量のロジンでも顔料を効率良く被覆する表面処理技術が望まれていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、少量のロジン処理でも、ビヒクルへの濡れが向上することから、フラッシング時間が短縮され、排水の着色も小さく、流動性、鮮明性、光沢、ブロンズに優れ、且つオフセット印刷適性に優れたオフセットインキを提供する。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、スルホン酸基を有する芳香族アミンのジアゾウム塩と、 $\beta$ -オキシナフトエ酸、 $\beta$ -ナフトール、アセトアセトアニライドおよびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも一種のカップラー成分とをカップリングさせたモノアゾ染料のレーキ顔料、該モノアゾ染料に対して3～15重量%のロジン、該モノアゾ染料に対して1～20重量%のオフセットインキ用ビヒクル、および全組成物に対して60～90重量%の水からなる顔料水ペーストをオフセットインキ用ビヒクルでフラッシングするオフセットインキの製造方法に関する。

【0006】更に本発明は、スルホン酸基を有する芳香族アミンのジアゾウム塩と、 $\beta$ -オキシナフトエ酸、 $\beta$ -ナフトール、アセトアセトアニライドおよびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも一種のカップラー成分とをカップリングさせたモノアゾ染料をロジンの存在下にレーキ化してなるモノアゾレーキ顔料水スラリー中に、オフセットインキ用ビヒクルを添加し、顔料分を濃縮してなる顔料水ペーストをオフセットインキ用ビヒクルでフラッシングするオフセットインキの製造方法の製造方法に関する。更に本発明は、オフセットインキ用ビヒクルが、樹脂20～50重量%、植物油0～30重量%、および溶剤10～60重量%からなる上記オフセットインキの製造方法に関する。

【0007】本発明のモノアゾレーキ顔料とは、可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ化したジアゾ成分とカップラー成分とをカップリングした染料をレーキ化したものである。本発明において、可溶性基を有する芳香族アミンとしては、例えば1-アミノ-4-メチルベンゼン-2-スルホン酸（p-トルイジン-m-スルホン酸）、1-アミノ-4-メチル-5-クロロベンゼン-2-スルホン酸、1-アミノ-4-クロロ-5-メチルベンゼン-2-スルホン酸、1-アミノ-4-メチルベンゼン-3-スルホン酸、2-アミノナフタレン-1-スルホン酸、1-アミノ-3-メチルベンゼン-4-スルホン酸等が例示される。カップラー成分は、 $\beta$ -オキシナフトエ酸が代表的であるが、 $\beta$ -ナフトール、アセ

トアセトアニライドであっても良い。また上記カップラー成分の誘導体、例えば、低級アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子で置換された化合物であっても良い。

【0008】本発明のモノアゾレーキ顔料の製造は、従来公知のモノアゾレーキ顔料の製造方法に準じて実施できる。すなわち、可溶性基を有する芳香族アミンを常法に従ってジアゾ化し、一方上述のカップラー成分を常法に従って調製し、両者を常法に従ってカップリングし、得られた染料を顔料レーキ化用金属によりレーキ化する。また、ジアゾ成分中に予め顔料レーキ化用金属を加えておきカップリングさせてもよい。顔料レーキ化用金属としては、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、マンガン等が例示される。ロジンは、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等の可溶性塩として染料中、あるいはカップラー中に添加してレーキ化の際存在させるようにする。

【0009】本発明の顔料の水ペーストは、レーキ化した顔料スラリー中にオフセットインキ用ビヒクルが配合されていることを特徴とする。好ましくは、インキ用樹脂と溶剤等からなるオフセットインキ用ビヒクルをさらに溶剤で希釈したものを添加する。インキ用樹脂としては、ロジン変性フェノール樹脂、アルキド樹脂等があるが、ロジン変性フェノール樹脂が好ましい。オフセットインキ用ビヒクルとしては、ロジン変性フェノール樹脂等の樹脂20～50重量%、アマニ油、桐油、大豆油等の植物油0～30重量%、*n*-パラフィン、イソパラフィン、アロマチック、ナフテン、 $\alpha$ -オレフィン等の溶剤10～60重量%からなるものが使用できる。

【0010】ロジン変性フェノール樹脂としては次のようなものがある。例えば、*p*-オクチルフェノール、*p*-ノニルフェノールのような*p*-アルキルフェノールとパラホルムアルデヒド、及びロジンをトルエンに溶解させ、酸、或いはアルカリ触媒下反応後、グリセリン、ペンタエリスリトールのようなポリオールでエステル化したロジン変性フェノール樹脂、あるいは、ロジンを200℃で熔融し、レゾール樹脂を加えて反応後、グリセリンでエステル化したロジン変性フェノール樹脂、あるいは、ロジンのグリセリンエステルにレゾール樹脂を加えて反応させたロジン変性フェノール樹脂、あるいはロジン変性アルキド樹脂とフェノール樹脂を反応させたロジン変性フェノール樹脂等。オフセットインキ用ビヒクルを希釈する溶剤としては0号溶剤、5号溶剤、7号溶剤等（日本石油株式会社製）がある。

【0011】顔料水ペースト中のオフセットインキ用ビヒクルの配合量は、上記で調製した染料に対し1～20重量%、好ましくは5～15重量%である。上記数値の下限は、顔料水ペーストのフラッシング適性、及びそれに伴うオフセットインキの流動性および鮮明性の発現により制限を受け、上記数値の上限は、得られる顔料水

ペーストの取扱い性により制限を受ける。オフセットインキ用ビヒクルを希釈する溶剤の使用量は、色素に対し0～20重量%、好ましくは5～15重量%であり、オフセットインキ用ビヒクルに対しては1～300重量%、好ましくは50～200重量%である。又、ロジンの配合量は、染料に対し3～15重量%、好ましくは6～12重量%である。

【0012】本発明の顔料の処理方法は、例えば、オフセットインキ用ビヒクルをオフセットインキ用溶剤に10～50℃の温度範囲で攪拌して溶解もしくは分散させ、この溶液あるいはサスペンションをレーキ化後の顔料スラリー中へ10～90℃の温度範囲で加えることで製造する方法が好ましい。この際、ロジンの可溶性塩を少量併用することが好ましい。より具体的には、タマノール361（荒川化学工業株式会社製：ロジン変性フェノール樹脂）50重量部に対し、アマニ油20重量部、5号溶剤（日本石油株式会社：オフセットインキ用溶剤）30重量部を加え、200℃にて加熱溶解したビヒクルをオフセットインキ用溶剤である5号溶剤（日本石油株式会社製）に懸濁させ、レーキ化後の顔料スラリー中に添加し、顔料をろ過等の手段により濃縮する。組成物中の含水率は60～90重量%が好ましい。

【0013】本発明は上記により調製された顔料の水ペーストをオフセットインキ用ビヒクルに配合してフラッシングを行う。オフセットインキ用ビヒクルは例えば、上記に例示したようなロジン変性フェノール樹脂、石油樹脂、アルキド樹脂、またはこれらの乾性油変性樹脂等の樹脂20～50重量%、アマニ油、桐油、大豆油等の植物油0～30重量%、*n*-パラフィン、イソパラフィン、アロマチック、ナフテン、 $\alpha$ -オレフィン等の溶剤10～60重量%からなるものである。さらに、その他のインキ溶剤、ドライヤー、レベリング改良剤等、各種の公知のインキ用添加剤を配合して印刷インキ組成物とされる。

【0014】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明をより詳細に説明する。例中、特に断りの無い限り、部は重量部、%は重量%を意味する。

#### 製造例1

1-アミノ-4-メチルベンゼン-2-スルホン酸90.6部、1-アミノ-4-メチルベンゼン-3-スルホン酸2.9部、2-アミノナフタレン-1-スルホン酸1.8部を水1500部と水酸化ナトリウム20部からなる溶液に溶解する。これに35%塩酸124部を加え酸析後、氷1000部を加え0℃に冷却する。水1000部と亜硝酸ナトリウム35部からなる溶液を加え、3℃以下で30分間攪拌してジアゾ成分を得た。

【0015】 $\beta$ -オキシナフトエ酸95部を水3000部と水酸化ナトリウム51部とからなる溶液に溶解し、

15℃に冷却したものをカップラー成分とする。カップラー成分にジアゾ成分を20分間で滴下し、カップリング反応を進め、30分間攪拌して染料を得た。次に25%ロジンソーブ84.8部(染料に対し樹脂固形分10%)を添加し、1%水酸化ナトリウムでpH11.5に調整した。これに、35%塩化カルシウム水溶液300部を加え、1時間攪拌を続けてレーキ化反応を完結した。このレーキ化後の顔料スラリー中にタマノール361を50部、アマニ油20部、5号ソルベント30部を200℃で合成したオフセットインキ用ビヒクル21.2部(色素に対し10%)と5号ソルベント21.2部(色素に対し10%)を20℃で攪拌、分散した溶液を20分で添加した。この時のpHは11.0であった。これを70℃に加熱後、濾過、水洗して顔料分254部の水ペースト状態のモノアゾレーキ顔料(顔料分は27.5%)を得た。

#### 【0016】製造例2

実施例1のレーキ化後顔料スラリーにオフセットインキ用ビヒクル、オフセットインキ用溶剤の懸濁液を添加しない他は、製造例1と同様に操作して水ペースト状態のモノアゾレーキ顔料(顔料分は27.0%)を得た。

#### 製造例3

染料中に加える25%ロジンソーブを169.6部(色素に対し20%)を使用した他は製造例2と同様に操作して水ペースト状態のモノアゾレーキ顔料(顔料分は27.0%)を得た。

【0017】製造例1、2、3で得られた顔料のオフセットインキ試験を実施した。使用ビヒクルはタマノール361(荒川化学(株)製ロジン変性フェノール樹脂)50部に対し、アマニ油20部、5号ソルベント(日本石油(株)製インキ溶剤)30部を加え、200℃に加熱して溶解させた。このビヒクル98部にオクチル酸アルミニウム2部を加えオフセットインキ用ビヒクルとし、次の試験を実施した。

【0018】(フラッシング適性) オフセットインキ用ビヒクル200gを1リットルテストフラッシャーに入れ、60℃に調製後、顔料分106gの水ペーストを加え攪拌した。製造例2の顔料は16分、製造例3の顔料は14分でフラッシングが終了したが、製造例1の顔料は11分で終了した。また、フラッシング排水の着色度は、製造例1の顔料が最も小さく、他の着色度は大きか

った。このことは、顔料のオフセットインキ用ビヒクル処理によりオフセットインキビヒクルへの濡れが向上したことを意味する。排水後、ビヒクル84gを加え、110℃、70mmHgで1時間減圧加熱攪拌してインキ中の水分、及び顔料中の結晶水を除去した。冷却後、ビヒクル110.5部、インキ溶剤78.5gを添加して取り出し、3本ロールで練肉分散し、ビヒクルとインキ溶剤の計45gを加え、タックが7.0になるようにインキの調子を調製した。

【0019】(流動性) 流動性は、スプレッドメーター、60秒値(半径)で数値化した。製造例2の顔料が、19.2、製造例3の顔料が18.4に対し、製造例1の顔料は19.8と流動性が良好であった。

【0020】(鮮明性) 各濃色インキ0.2gを白インキ(酸化チタンを上記ビヒクルに分散して作成した)5.0gに混ぜて淡色インキを作成した。カラーマシ(日本電色製Σ-80)で測色し、マンセルC値で比較すると、製造例2が12.12、製造例3が12.55に対し、製造例1は12.32であった。製造例2、製造例1の比較より、同一ロジン量でもビヒクル処理により、鮮明性が向上したことを意味する。

【0021】(オフセット印刷適性試験) インキを水に乳化して得られた水可溶分を含むインキ抽出水を作成し、表面張力を測定した。比較例1の顔料は61.5 dyne/cmに対し、比較例2の顔料は56.7 dyne/cmと表面張力が低下したのに対し、製造例1の顔料は61.5 dyne/cmと製造例2と差が無く、オフセットインキ用ビヒクル処理はオフセット印刷適性に悪影響を与えないことが推定された。

(光沢度試験、及び目視ブロンズ)

【0022】アート紙にRIテスターにて展色刷した時の光沢(スガ試験機株式会社製:60°光沢)は製造例2が、74.5%、製造例3が72.9%に対し、実施例1が78.3%と最も高かった。また、目視によるブロンズも製造例1の顔料が最も少なかった。

【発明の効果】本発明によれば、ロジンの使用量を必要最小限とした新規表面処理法により、オフセットインキビヒクルへの濡れが向上し、フラッシング性、流動性、鮮明性、光沢、ブロンズの良好なモノアゾレーキ顔料の水ペースト、及びオフセットインキが提供される。

First Hit

Previous Doc

Next Doc

Go to Doc#



Generate Collection



L6: Entry 12 of 52

File: DWPI

Mar 10, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1998-225271

DERWENT-WEEK: 199951

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfr. of offset inks - using mono-azo dye prepd. by coupling diazonium salt of aromatic amine having sulphonic acid gp. and oxy-naphthoic acid coupler.

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TOYO INK MFG CO LTD

TOXW

PRIORITY-DATA: 1993JP-0335088 (December 28, 1993), 1997JP-0195289 (December 28, 1993)

Search Selected

Search All

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 10067955 A	March 10, 1998		004	C09D011/02
<input type="checkbox"/> JP 2970610 B2	November 2, 1999		004	C09D011/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 10067955A	December 28, 1993	1993JP-0335088	Div ex
JP 10067955A	December 28, 1993	1997JP-0195289	
JP 2970610B2	December 28, 1993	1993JP-0335088	Div ex
JP 2970610B2	December 28, 1993	1997JP-0195289	
JP 2970610B2		JP 10067955	Previous Publ.

INT-CL (IPC): C09 B 67/20; C09 D 11/02

RELATED-ACC-NO: 1995-290605

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10067955A

BASIC-ABSTRACT:

A mfg. method for offset inks comprises fusing, with an offset ink vehicle, a lake colour water paste consisting of a lake colour of a monoazo dye obtd. by coupling a diazonium salt of an aromatic amine bearing a sulphonic acid gp. and at least one coupling component of beta-oxynaphthoic acid, beta- naphthol and acetoacetoanilide and their derivs., 3-15wt.% rosin per the monoazo dye, 1-20wt.% of an offset ink vehicle per the monoazo dye and 60-90wt.% water per total compsn.

ADVANTAGE - The mfg. method for offset inks have improved wettability between the lake colour and the offset ink vehicle and excellent fluidity of the lake colour, can shorten the flushing time and can give offset inks with excellent sharpness and gloss and less bronze with little waste water colouration.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: MANUFACTURE OFFSET INK MONO AZO DYE PREPARATION COUPLE DIAZONIUM SALT AROMATIC AMINE SULPHONIC ACID GROUP OXY NAPHTHOIC ACID COUPLE

DERWENT-CLASS: A97 E21 G02

CPI-CODES: A12-W07D; E21-B05; G02-A04A; G02-A04B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 \*01\*

Fragmentation Code

G010 G015 G022 G023 G029 G100 G111 G221 G299 H401  
H441 J011 J131 J341 J581 K0 K4 K431 K5 K534  
M122 M124 M145 M210 M211 M240 M262 M280 M281 M311  
M320 M321 M343 M349 M381 M391 M414 M510 M520 M532  
M540 M630 M720 M903 M904 N209 N221 N224 N261 N333  
N372 N513 Q130 Q332 R021 W003 W031 W111 W122 W125  
W131 W335

Markush Compounds

199820-C0501-P

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; R24027\*R P0599 D01 D60 F35 ; P0226 P0282\*R D01 D18 F30 ;  
M9999 M2186 Polymer Index [1.2] 018 ; ND01 ; Q9999 Q8797 Q8775 ; B9999 B5390 B5276  
Polymer Index [1.3] 018 ; G2200 G2186 D01 ; A999 A157\*R

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-070879

Previous Doc

Next Doc

Go to Doc#